

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-045155

(43) Date of publication of application : 14.02.1992

(51) Int.CI.

C08L 83/04  
A61K 7/00  
C08K 5/01  
C08K 5/54

(21) Application number : 02-152976

(71) Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22) Date of filing : 12.06.1990

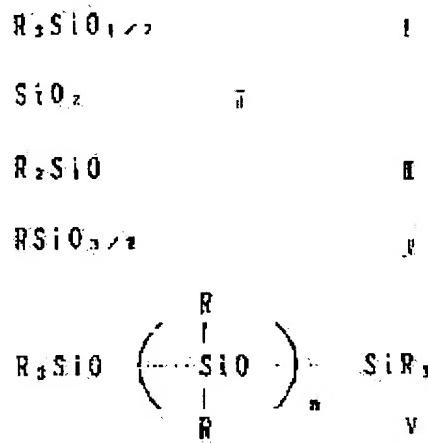
(72) Inventor : MINEMURA MASAHIKO  
KUWATA SATOSHI

## (54) FILM-FORMING COMPOSITION

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a film-forming composition containing a specific solid silicone resin soluble in organic solvent, a specific organopolysiloxane and an organic solvent, capable of imparting water-repellency and surface-protection effect and usable in cosmetic and medical fields.

**CONSTITUTION:** The objective film-forming composition is composed of (A) 100pts.wt. of a solid silicone resin soluble in organic solvent, containing the units of formula I and formula II (R is 1-6C univalent hydrocarbon group and preferably ≥80mol% of the group is methyl) as essential components and the units of formula III and formula IV as arbitrary components, wherein the sum of the units of formula I and formula II is ≥80mol% and the molar ratio of I/II is 0.5-1.5, (B) 20-45pts.wt. of an organopolysiloxane of formula V (average of (n) is 500-3,000) and (C) an organic solvent (preferably volatile organopolysiloxane having a boiling point of 100-250°C and a light fluid isoparaffin). The total concentration of A and B in C is 0.1-50wt.%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-45155

⑤Int.Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 L 83/04  
 A 61 K 7/00  
 C 08 K 5/01  
 5/54

識別記号 L R Z  
 J U  
 6939-4 J  
 9051-4C  
 9051-4C  
 7167-4 J  
 7167-4 J

⑥公開 平成4年(1992)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

## ⑦発明の名称 皮膜形成性組成物

⑧特 願 平2-152976  
 ⑨出 願 平2(1990)6月12日

⑩発明者 峯村 正彦 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
 シリコーン電子材料技術研究所内

⑪発明者 桑田 敏 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
 シリコーン電子材料技術研究所内

⑫出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑬代理人 弁理士 岩見谷 周志

## 明細書

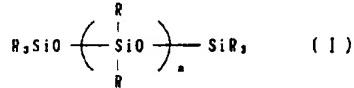
## 1. 発明の名称

皮膜形成性組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A)  $R_2SiO_{1/2}$  単位、  $SiO_2$  単位、  $R_2SiO$  単位  
 および  $RSiO_{1/2}$  単位  
 (ここで、 Rは炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)  
 から選択される単位から成り、  
 これらの全構成単位のうち、  $R_2SiO_{1/2}$  単位  
 および  $SiO_2$  単位の合計量が80モル%以上であり、かつ  $R_2SiO_{1/2}$  単位/ $SiO_2$  単位のモル比が0.5～1.5の範囲である、有機溶剤可溶性固形シリコーン樹脂 100重量部、

(B) 一般式 (I) :



[ここで、Rは前記のとおりであり、nは平均値で500～3,000の数である]で表される

オルガノポリシロキサン 20～45重量部、

および

(C) 有機溶剤 上記(A)成分および(B)  
 成分の合計濃度が0.1～50重量%である量

を含有してなる皮膜形成性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、皮膜形成性組成物に関し、特に、例えば化粧品・医療分野で利用しうる撥水性や表面保護効果を付与する皮膜形成性組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、皮膚や毛髪に撥水性を付与したり、それらの表面を保護するための皮膜形成剤として有機シリコーン樹脂が用いられてきた(特開昭61-161209号、同61-161211号、同61-161214号、同63-246309号、同63-246310号)。しかし、この有機シリコーン樹脂で形成された皮膜は硬質のため皮膚に使用した時に、つっぱり感が出たり、皮膚にひび割れが生じたりして剥離し易い欠点があった。

また、特公昭48-1503号公報には、粘度20~100万cSt (25°C) のシリコーン液体 100重量部に有機シリコーン樹脂1~200 重量部を配合したものが皮膚調製物として披露されている。しかし、この組成物はシリコーン液体の含有量が大きいために、得られる皮膜は密着性が不充分であったり、べたつきのある場合が多かった。

さらに、重合度3,000~20,000の高重合ポリシリコーンが、上記特開昭61-161209号記載の有機シリコーン樹脂と同様に皮膚用や頭髪用の皮膜形成剤として用いられてきた（特開昭63-183515号、同63-183516号、同63-183517号、同63-243018号、同63-243019号、同63-246309号、同63-246310号、同63-313712号、同63-316713号、同63-316718号、同64-75416号、特開平1-203314号、同1-211515号、同1-211517号、同1-211518号）。この皮膜はべたつきは少ないが軟質であり、密着性に乏しく、耐擦傷性が劣るという欠点があった。この欠点を補うために上記の特開昭61-161209号や特公昭48-1503号記載の有機シ

リコーン樹脂を併用した組成物が提案されている（特開昭63-313713号、同64-43342号）。

〔発明が解決しようとする課題〕

特開昭63-313713号、同64-43342号に開示の組成物では、得られる皮膜の密着性はある程度改良されるが、べたつきが残り、耐擦傷性がなお不十分であるという欠点を有している。本発明の課題はこれらの欠点を解消した皮膜形成性組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記の課題が特定成分の特定割合の配合からなるシリコーン組成物により解決し得ることを見出した。

即ち、本発明は、

(1) (A)  $R_2SiO_{1.5}$  単位、  $SiO_2$  単位、  $R_3SiO$  単位

および  $RSiO_{1.5}$  単位

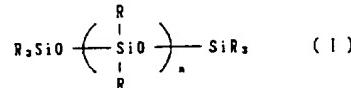
〔ここで、Rは炭素原子数1~6の1価炭化水素基である〕

から選択される単位から成り、

これらの全構成単位のうち、  $R_2SiO_{1.5}$  単位

および  $SiO_2$  単位の合計量が80モル%以上であり、かつ  $R_2SiO_{1.5}$  単位/ $SiO_2$  単位のモル比が0.5~1.5の範囲である、有機溶剤可溶性固体シリコーン樹脂 100重量部、

(B) 一般式(I)：



〔ここで、Rは前記のとおりであり、nは平均値で500~3,000の数である〕で表されるオルガノポリシリコーン 20~45重量部、および

(C) 有機溶剤 上記(A)成分および(B)成分の合計濃度が0.1~50重量%である量

を含有してなる皮膜形成性組成物を提供するものである。

(A) 有機溶剤可溶性固体シリコーン樹脂

このシリコーン樹脂を構成する前記  $R_2SiO_{1.5}$  単位、  $SiO_2$  単位および  $RSiO_{1.5}$  単位におけるRは、炭素原子数1~6の炭化水素基であり、例えば、

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル等のアルキル基；シクロヘキシル基；並びにフェニル基が挙げられる。(A)のシリコーン樹脂に含まれる複数のRは同一でも異なってもよいが、Rの80モル%以上がメチル基であることが好ましい。

(A) 成分において、上記4種の構成単位のうち  $R_2SiO_{1.5}$  単位と  $SiO_2$  単位は必須の単位であり、この2種の単位の合計量の全構成単位における割合が80モル%より小さいと、(A)のシリコーン樹脂が固形状にならなかったり、固形状になってしまっても有機溶剤溶解性が乏しくなる。したがって、該合計量は80モル%以上であることが必要とされ、好ましくは90モル%以上である。 $R_2SiO$  単位および  $RSiO_{1.5}$  単位は含まれていてもいなくてもよい。

また、 $R_2SiO_{1.5}$  単位、  $SiO_2$  単位のモル比が0.5より小さいと、(A)成分の有機溶剤溶解性が乏しくなるし、また、1.5より大きいと得られる組成物で形成される皮膜がべたつきの大きなものとなる。したがって、 $R_2SiO_{1.5}$  単位/ $SiO_2$  単位のモル

比は、0.5~1.5の範囲にあることが必要とされ、好ましくは0.7~1.2の範囲である。

#### (B) ジオルガノポリシロキサン

(B) 成分を表す前記一般式(1)において、Rは前記のとおり炭素原子数1~6の1価炭化水素基であり、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル基などである。

また、一般式(1)において、平均重合度nが500より小さいと得られる皮膜の密着性が劣るし、nが3,000より大きいと得られる皮膜にべたつきが生じる。したがって、nは500~3,000とされ、好ましくは800~2,500である。

この(B)成分の(A)成分100重量部に対する配合量が25重量部より少ないと得られる皮膜の密着性が低く、かつ耐擦傷性が不充分なものとなる。また、45重量部より多いと、得られる皮膜にべたつきが生ずる。したがって、(B)成分は(A)成分100重量部に対し20~45重量部とされ、好ましくは25~40重量部である。

チルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、テトラエチルテトラメチルシクロテトラシロキサンなどの環状ポリシロキサン；ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、オクタエチルトリシロキサンなどの直鎖状ポリシロキサン；並びにメチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、フェニルトリス(トリメチルシロキシ)シランなどの分歧状ポリシロキサンなどである。また軽質流動イソバラフィンとしては、炭素原子数8~16のイソバラフィンを主成分とするものが例示される。市販品としては、アイソバーC、E、G、H、L、M(以上、エクソン化学(株)社製)；IPソルベント1016、1620、2028(以上、出光石油化学(株)社製)；マルカゾールR(以上、丸善石油化学(株)社製)；日石アイソゾール300、400(以上、日本石油化学(株)社製)；シェルゾール71(シェル化学(株)社製)などから選択される。

#### (C) 有機溶剤

(C) の有機溶剤は前記(A)、(B)成分の溶媒として用いられる。この有機溶剤としては、(A)、(B)両成分を溶解しうるものの中から、例えば揮発性シロキサン、飽和脂肪族炭化水素、飽和脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、塩化炭化水素、塩化フッ化炭化水素、アルコール類などの中から選択される。

(C) の有機溶剤の中でも好ましいものは、常圧における沸点が100~250°Cである揮発性オルガノポリシロキサン及び軽質流動イソバラフィンである。

揮発性オルガノポリシロキサンとしては、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキシロキサン、トリメチルトリエチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ジエチルテトラメチルシクロトリシロキサン、ジメチルテトラエチルシクロトリシロキサン、ジエ

この(C)有機溶剤中の(A)成分と(B)成分の合計濃度は0.1重量%~50重量%とされる。これは、0.1重量%より少ないと充分均一な皮膜が得られないし、50重量%より多いと皮膜厚みが厚くなりすぎ、有機溶剤の揮散が妨げられるため乾燥性が低下するためである。より好ましくは1~30重量%である。

#### (実施例)

つぎに、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明は決してこれらのみによって限定されるものではない。

#### 実施例1~6、比較例1~3

各例において、表-1に示す(A)成分と(B)成分を、デカメチルシクロペンタシロキサンに室温で溶解して、皮膜形成性組成物溶液を得た。(A)、(B)成分の配合量及び濃度も表-1に示す。得られた組成物から下記のようにして得た皮膜について指触観察を行なった。結果を表-1に示す。

#### ・加熱乾燥皮膜作成法

上記の組成物溶液2gをアルミ皿(内径60mm、

深さ10mm)に秤取し、150℃に調節した熱風循環式恒温槽内に3時間放置後、室温まで放冷した。

・皮膚塗布皮膜作成法

上記組成物溶液0.1gを皮膚に均一塗布し、1時間放置した。

・皮膚の評価基準

A：極めて良好

B：良 好

C：劣 る

・使用した材料

シリコーン樹脂Ⅰ：

$(CH_3)_2SiO_{1/2}SiO_2$ のみから成り、

$(CH_3)_2SiO_{1/2}SiO_2 = 0.85 : 1$

シリコーン樹脂Ⅱ：

$(CH_3)_2SiO_{1/2}SiO_2$ のみから成り、

$(CH_3)_2SiO_{1/2}SiO_2 = 0.70 : 1$

ジメチルポリシロキサンⅠ：

一般式(Ⅰ)において、Rはメチル基、

n=2,300、粘度102万cSt

ジメチルポリシロキサンⅡ：

一般式(Ⅰ)において、Rはメチル基、

n=800、粘度1.2万cSt

ジメチルポリシロキサンⅢ：

一般式(Ⅰ)において、Rはメチル基、  
n=3,500、ゴム状

ジメチルポリシロキサンⅣ：

一般式(Ⅰ)において、Rはメチル基、  
n=45、粘度50cSt

(粘度は25℃における値)

表 - 1

|      | 皮膜成分組成(重量部) |     |              |       | 濃度<br>(重量%) | 皮膜性状 |        |   |      |   |   |  |
|------|-------------|-----|--------------|-------|-------------|------|--------|---|------|---|---|--|
|      | (A) 成分      |     | (B) 成分       |       |             | 加熱乾燥 |        |   | 皮膜塗布 |   |   |  |
|      | すべり         | 透明性 | 密着性          | なめらかさ |             | つや   | べたつき** |   |      |   |   |  |
| 実施例1 | シリコーン樹脂Ⅰ    | 100 | ジメチルポリシロキサンⅠ | 33    | 10          | A    | A      | A | A    | A | A |  |
| ・2   | 同 上         | 同 上 | 同 上          | 25    | 10          | A    | A      | A | B    | B | A |  |
| ・3   | 同 上         | 同 上 | 同 上          | 43    | 10          | B    | A      | A | B    | A | B |  |
| ・4   | シリコーン樹脂Ⅱ    | 同 上 | ジメチルポリシロキサンⅡ | 40    | 5           | A    | A      | A | B    | B | A |  |
| ・5   | 同 上         | 同 上 | 同 上          | 30    | 5           | A    | A      | A | B    | B | A |  |
| ・6   | シリコーン樹脂Ⅰ    | 同 上 | 同 上          | 33    | 10          | B    | A      | A | B    | B | A |  |
| 比較例1 | 同 上         | 同 上 | なし           | -     | 10          | C    | C      | B | C    | C | A |  |
| ・2   | 同 上         | 同 上 | ジメチルポリシロキサンⅢ | 33    | 10          | B    | A      | A | C    | A | C |  |
| ・3   | 同 上         | 同 上 | ジメチルポリシロキサンⅣ | 33    | 10          | C    | A      | A | C    | C | C |  |

(注) \*\* A：まったくべたつかず。(未塗布部分と同等もしくはそれ以上のべたつきがある場合)

B：ほとんどべたつかず。(未塗布部分と比べ、多少べたつきがある場合)

C：べたつきがある。(明らかなべたつきが感じられる場合)

〔発明の効果〕

本発明の皮膜形成性組成物によれば、皮膚、毛髪等に適用した場合に、着性、耐擦傷性が良好で、べたつきやつっぱり感のない皮膜が形成される。本発明の組成物は、化粧品、医療用品の分野において、皮膚、毛髪等に撥水性、表面保護効果を与えるのに有用である。

代理人 弁理士 岩見谷 周志